

氟化钙的分子动力学模拟

——晶态、超离子态、熔融态和急冷非晶态 *

程兆年 郑正明 张静 陈念贻

(中国科学院上海冶金研究所, 计算机化学开放实验室, 上海 200050)

摘要

采用键序参数方法研究了 Ca^{2+} 亚晶格和 F^- 亚晶格, 表明两者均可用键取向正态分布模型描述。超离子相 Ca^{2+} 亚晶格稳定地维持其原 fcc 结构, 而 F^- 亚晶格表现为原 sc 结构的随机畸变。熔融相的模拟给出了实验上难以分离的三种径向分布函数。急冷非晶相的模拟表明体系是以 Ca^{2+} 离子为中心的等效球的无规密堆, 由于 Ca^{2+} 与其邻近的 F^- 离子没有形成某种确定的构形, 体系不够稳定。

关键词 分子动力学模拟、 CaF_2 、超离子相、熔融 CaF_2 、 CaF_2 、计算机玻璃、键取向序

氟化钙(CaF_2)是一种典型的离子晶体, 在 $T_c=1423\text{K}$ 转变为超离子相, 在 $T_m=1691\text{K}$ 熔化为液态熔盐。关于 CaF_2 超离子相的结构, 理论上和实验上都进行过一系列研究^[1-3]。但超离子相中迁移离子的具体分布和扩散机制比较复杂, 尚未完全清楚。 CaF_2 超离子相的分子动力学(MD)模拟已有若干报道^[2-5], 但未见模拟体系中键取向序的研究和讨论。并且, CaF_2 晶相和熔融相的 MD 模拟也未见报道。本文从键序参数角度, 对晶相、超离子相、熔融相一并进行研究。

关于离子体系中非晶态的形成, 按 Poulain 给出的离子场经验判据^[6], CaF_2 在实验室急冷条件下不能形成玻璃体。但按 Cusack^[7], 通过 MD 模拟可产生现实世界中不存在的“计算机玻璃(computer glass)”。研究“计算机玻璃”的结构对于了解非晶形成机理甚有意义。一些金属和合金^[7], 甚至液氩^[8]的“计算机玻璃”已见报道, 但 CaF_2 和类似 CaF_2 的体系未见报道。本文在进行 CaF_2 从晶相升温至超晶格相, 再升温至熔融相的模拟之后, 继续进行了急冷非晶的模拟。

1 分子动力学模拟

MD 方法通过对系统的运动方程组进行数值积分, 得到系统中 N 个粒子的相轨道即 $r^N(t)$, $p^N(t)$ 或 $r^N(t)$, $v^N(t)$ 。由此进一步研究该系统的平衡热力学性质、结构动力学性质、非平衡输运

1993-01-04 收稿, 1993-09-06 收修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

性质等。

本文所讨论的离子系统, 其 Hamilton 量 $H(r^N, p^N, V)$ 为

$$H(r^N, p^N, V) = \sum_i v_i \times p_i - \zeta(r^N, V) = \frac{1}{2m} \sum_i p_i \times p_i + U(r^N), \quad (1)$$

系统的 Hamilton 正则方程为

$$\begin{cases} \frac{dr_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i}, \\ \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial r_i} = -\nabla U(r^N), \end{cases} \quad i=1, 2, \dots, N, \quad (2)$$

$U(r^N)$ 是系统总势能, 只与粒子坐标有关而与速度无关; m_i , v_i , p_i , r_i 分别是 i 粒子的质量、速度、动量、位置; v^N , p^N , r^N 指 N 个粒子的速度、动量、位置。 N 粒子数, V 系统体积。

模拟程序 MDION3 类似于我们以前在熔盐 LiF, NaF, KF, LiCl, KCl 的 MD 模拟^[9-11] 中使用的 MDIONS. 立方计算单胞含粒子数 324, Ca²⁺108, F⁻216. 采用周期性边界条件使粒子数为准无限, 使用 Ewald 求和处理长程力。模拟时间步长取 5×10^{-15} s。采用跳步算法 (leapfrog algorithm) 数值求解运动方程组。使用速度标定法控制系统温度, 使总动能在速度涨落超过规定范围时维持于给定值。计算单胞边长由 CaF₂ 密度值确定, 模拟中使用的密度值在 $T=1400, 1590, 2000$ K 时分别为 2.793, 2.525, 2.397 g/cm³^[2, 12]。

为反映晶相至超离子相的转变, 晶相模拟在接近 T_c 的 1400K 下进行。为与 Rahman 等人的模拟^[2]作比较, 超晶格相模拟温度取 1590K。熔融相温度取 2000K。模拟从晶相开始, 初始构型取 0K 氟化钙点阵。各粒子取平均热速度 $\sqrt{3kT/m}$, 但方向随机。在每一温度下, 系统首先弛豫 5000 步以达到平衡。达到平衡后继续弛豫 1000 步以记录离子在平衡态各时间步的瞬时位置和速度, 供计算各物理量使用。

急冷过程模拟取用断续急冷模型^[8], 与我们以前的 LiCl 模拟^[13]相同。按此模型, 模拟体系急冷到某一温度后, 保持该温度弛豫达到平衡, 然后继续急冷至下一温度。一般每次下降 200K, 以确保各粒子有足够的弛豫。模拟中采取慢速急冷, 即每一时间步去除动能 0.1%^[8]。对应的冷却速率约 10¹²K/s, 这已大大高于实验室能达到的速率。

离子间相互作用势取用 Born-Mayer-Huggins 势:

$$U(r_{ij}) = Z_i Z_j \frac{e^2}{r_{ij}} + \left(1 + \frac{Z_i}{n_i} + \frac{Z_j}{n_j}\right) b \exp\left(-\frac{\sigma_i + \sigma_j - r_{ij}}{\rho}\right), \quad (3)$$

式中 r_{ij} 是 i 离子和 j 离子间距离, Z_i 和 Z_j 是以电子电荷为单位的离子电荷, n_i 和 n_j 外壳层电子数, σ_i 和 σ_j 是表征离子半径的参数, b 斥力系数, ρ 软化系数。按 Busing^[14], $b=0.190 \times 10^{-19}$ J/mol, $\rho=0.290$ Å, $\sigma_{F^-}=1.237$ Å。由 CaF₂ 的 0K 晶格能 2609kJ/mol 计算得到 $\sigma_{Ca^{2+}}=1.46$ Å。关于势函数的细节讨论已在别处报道^[15]。

本文涉及的主要物理量算式为:

(1) 径向分布函数 $g_{\alpha\beta}(r)$

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{L^3}{N_\alpha N_\beta} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} n_{i\beta}(r) / 4\pi r^2 \Delta r \right\rangle, \quad (4)$$

其中 n_{ip} 表示以第 i 个 α 粒子为球心, 在半径为 r 到 $r + \Delta r$ 的球壳内找到 β 粒子的质心数, L 为单胞边长, $\langle \rangle$ 表示 MD 平均, 指对所有 α 粒子平均后再对各时间步平均.

(2) 均方位移 $\overline{r^2}$ 和扩散系数 D

$$\overline{r^2}(t) = \frac{1}{N} \sum_i |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2, \quad (5)$$

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle / 6t. \quad (6)$$

(3) 键序参数 $Q_l^{[9]}$

$$Q_l = \left\langle \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\overline{Q}_{lm}|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right\rangle \quad (7)$$

$$\overline{Q}_{lm} = \frac{1}{N_b} \sum_{i=1}^{N_b} Y_{l,m}(\theta_i, \varphi_i), \quad (8)$$

式中 $Y_{l,m}(\theta_i, \varphi_i)$ 为球谐函数, 一般按 Nelson^[9], 取 $l=2, 4, 6, 8, 10$; $m=-l, \dots, l$. 设中心粒子的 N_b 个近邻构成 N_b 个键, θ_i, φ_i 为第 i 键的方位角. 采用我们新近提出的等近邻数键序参数方法^[9, 13], 在 MD 模拟产生的瞬态构形中, 取离中心粒子最近的 N_b 个键计算键序参数.

2 模拟结果和讨论

2.1 升温过程的模拟 ($T=1400, 1590, 2000\text{K}$)

图 1 给出了不同温度下 F^- 离子和 Ca^{2+} 离子的均方位移随时间的变化. $T=1400\text{K}$ 时 Ca^{2+} 和 F^- 的均方位移落在它们格点位置附近热运动范围内. 在 $T=1590\text{K}$, Ca^{2+} 仍在热运动范围内维持恒定, 但 F^- 的均方位移随时间单调上升. 其对应的扩散系数 $D=2.33 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$, 是一个典型的似液体自扩散系数值. 由 Nernst-Einstein 关系算得的 $T=1590\text{K}$ 电导率为 $1.07/\Omega\text{cm}$, 与实验值^[16] 约 $1.5/\Omega\text{cm}$ 一致, 表明模拟结果可信. 此外, 均方位移在 $t=2.5-3\text{ps}$ 时出现一个小阶跃, 阶跃量约 2\AA^2 , 暗示 216 个 F^- 离子中约 60 个接连扩散到它的近邻位(一个 F^- 离子扩散至其近邻位, 位移量为 F^- 离子间距 2.722\AA , 一个 F^- 离子的位移对体系均方位移的贡献为 $2.722^2/216=0.0343\text{\AA}^2$). 这一结果支持 Kaneko-Ueda 的结

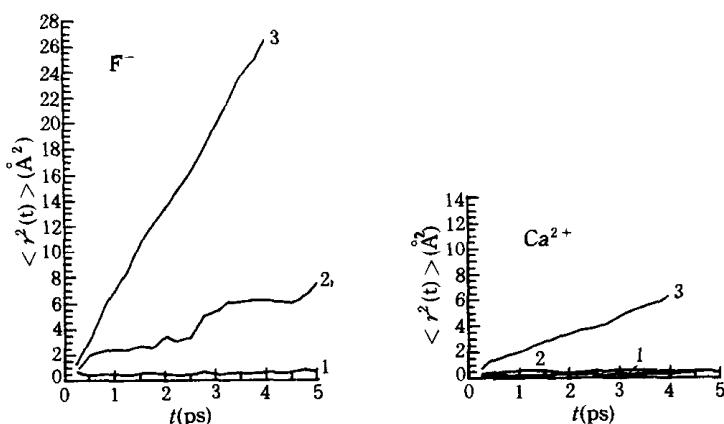


图 1 平衡后给定时刻起算的 F^- 和 Ca^{2+} 均方位移随 MD 时间的变化

1—晶态 $T=1400\text{K}$, 2—超离子态 $T=1590\text{K}$, 3—熔融态 $T=2000\text{K}$

论: 扩散伴随有近邻离子的相应跳跃(文献[5], 图 6). 阶跃时间反映离子自原位至近邻位的飞跃时间, 由图 1, 约为 1ps, 也与 Kaneko-Ueda 一致. $T=2000\text{K}$ 时 F^- 与 Ca^{2+} 均方位移均随时间步单调上升, 表明模拟 CaF_2 体系已进入熔融态.

图 2 给出了晶态, 超离子态和熔融态的三种径向分布函数: $\text{Ca}^{2+}-\text{Ca}^{2+}$ 间的 $g_{++}(r)$, $\text{Ca}^{2+}-\text{F}^-$ 间的 $g_{+-}(r)$, F^--F^- 间的 $g_{--}(r)$. 熔融态与晶态相比, 三种 $g(r)$ 均表现出很大差别. 在超离子态, $g_{++}(r)$ 与晶态相近, 表明 Ca^{2+} 离子仍构成一个热稳定的 fcc 晶格. 然而 $g_{+-}(r)$ 和 $g_{--}(r)$, 尤其是 $g_{--}(r)$ 出现明显变化, 但峰、谷位置仍与晶态相近, 表明 F^- 的 sc 亚晶格已不稳定.

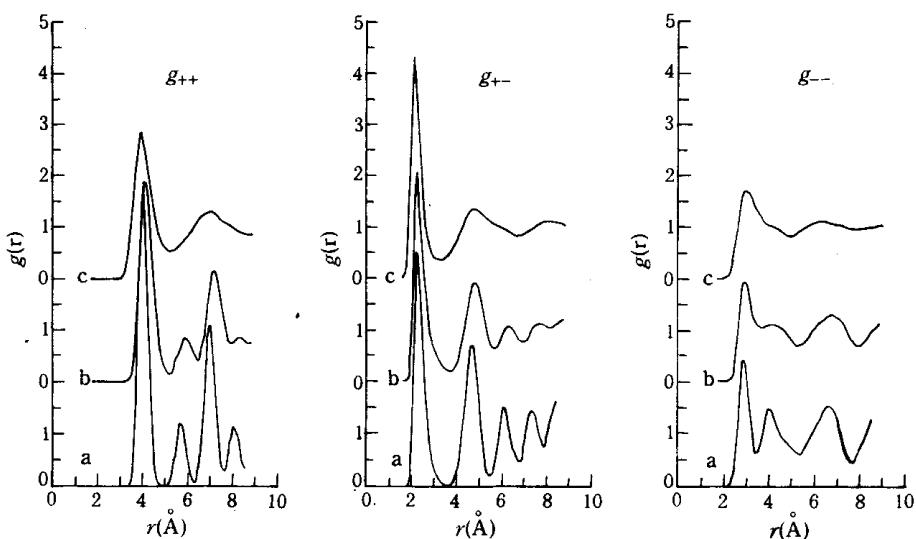


图 2 径向分布函数 $g_{++}(\text{Ca}^{2+}-\text{Ca}^{2+})$, $g_{+-}(\text{Ca}^{2+}-\text{F}^-)$ 和 $g_{--}(\text{F}^--\text{F}^-)$

a. 晶态 $T=1400\text{K}$, b. 超离子态 $T=1590\text{K}$, c. 熔融态 $T=2000\text{K}$

模拟所得到的三种 $g(r)$ 的特征值列于表 1. 为比较, 表 1 中还列出了 0 K 理论值、Rahman 模拟值^[2] 和熔融 CaF_2 的 X 射线衍射实验值^[17]. 在超离子相, 模拟得到的 $g(r)$ 很类似于 Rahman^[2] 和 Hiwatari-Ueda^[9] 的结果, 但他们没有作晶相和熔融相的模拟进行三种物相的比较. 在熔融相, 由于 Ca^{2+} 和 F^- 离子半径接近, 由实验结果难以分离出 CaF_2 的三种 $g(r)$, 仅能估计出 3 个第一峰位置和 Ca^{2+} 周围 F^- 离子的配位数^[17]. 本文报道了熔融 CaF_2 的三种 $g(r)$ 与实验很好相符. 一个新近的理论研究采用荷电硬球基础上的微扰处理^[18], 也给出熔融 CaF_2 的三种 $g(r)$. 但给出的 $g_{++}(r)$ 和 $g_{--}(r)$ 第一峰位置很接近, 如同 M^+-X^- 体系. 本文 MD 方法给出的结果更为合理.

键序参数的模拟结果示于图 3. 按 Nelson^[8], “键”是广义的, 泛指离子间连线. 对 $\text{Ca}^{2+}-\text{F}^-$ 键, 我们将计算单胞中每个 Ca^{2+} 离子作为中心离子, 取其周围最近的 8 个 F^- 离子进行计算, 确定近邻离子时也计及周期性边界条件产生的邻象粒子. 按(7), (8)式计算 8 个 $\text{Ca}^{2+}-\text{F}^-$ 键的 θ_i 和 φ_i . 在对 108 个 Ca^{2+} 中心离子平均后再对所有瞬态构形平均得到键序参数. 在 $\text{Ca}^{2+}-\text{Ca}^{2+}$ 和 F^--F^- “键”情形下, 键序参数的计算步骤与此相同. 但按 Ca^{2+} 亚晶格和 F^- 亚晶格的结构, $\text{Ca}^{2+}-\text{Ca}^{2+}$ 的近邻数取为 12, F^--F^- 为 6.

表1 CaF_2 体系径向分布函数 $g(r)$ 特征值和对应的配位数 $N(r)$ ^{a)}

离子-离子	物相和温度	r_1	r_{\max}	$g(r_{\max})$	r_2	$N(r_2)$	r_{\min}	$g(r_{\min})$	$N(r_{\min})$
$\text{Ca}^{2+}-\text{Ca}^{2+}$	C $T=1400\text{K}$	3.65	4.00	5.40	4.40	11.63	4.92	0.00	11.99
	理论值(0K)	—	3.849	—	—	—	—	—	12
	S $T=1590\text{K}$	3.67	4.09	3.81	4.63	11.10	5.15	0.12	12.05
	Rahman ^[2] (1590K)	—	4.0	3.2	—	—	5.2	0.3	—
$\text{Ca}^{2+}-\text{F}^-$	M $T=2000\text{K}$	3.46	3.92	2.85	4.58	8.87	5.20	0.51	10.98
	实验值(1773K)	—	3.9	—	—	—	—	—	—
	Q $T=300\text{K}$	3.34	3.67	3.46	4.36	10.80	5.08	0.35	13.04
	C $T=1400\text{K}$	2.05	2.34	4.52	2.81	7.06	3.64	0.03	8.00
F^--F^-	理论值(0K)	—	2.357	—	—	—	—	—	8
	S $T=1590\text{K}$	2.02	2.31	4.09	2.84	6.17	3.72	0.19	7.95
	Rahman ^[2] (1590K)	—	2.3	4.1	—	—	3.6	0.3	—
	M $T=2000\text{K}$	1.94	2.25	4.40	2.69	5.32	3.30	0.37	6.50
F^--F^-	实验值(1773K)	—	2.3 ^{b)}	—	—	=	—	—	6.8 ^{b)}
	Q $T=300\text{K}$	2.04	2.24	6.84	2.55	6.62	2.91	0.19	7.10
	C $T=1400\text{K}$	2.56	2.84	2.44	3.17	5.57	3.38	0.62	6.36
	理论值(0K)	—	2.722	—	—	—	—	—	6

a) r_1 , r_2 , r_{\max} , r_{\min} 分别是 $g(r)$ 第一次和第二次为 1, 出现极大和极小时的距离. C 为晶态, S 为超离子态, M 为熔融态, Q 为急冷非晶态; b) 取自文献[17] 图 10; c) 拐点处值.

记模拟所得的键序参数为 Q_i^s . 将模拟 Q_i^s 与我们描述键取向波动的正态分布(Bond-orientation Normal Distribution, BND)模型^[9, 13]作比较, 可获悉体系中的键取向, 记 $Q_i^M(\sigma)$ 为模型键序参数, σ 为一角度, 是键取向波动的方差. 通过最小化 $\sum_i [Q_i^s - Q_i^M(\sigma)]$ 可得模拟体系的 σ , 不同温度下的 σ 标在图 3 上. 为比较, 模型 $Q_i^M(\sigma)$ 谱也一起列于图 3. 由图 3 可见, 模拟 Q_i^s 与模型 $Q_i^M(\sigma)$ 十分相似, 表明 BND 模型可很好描述 CaF_2 体系晶相、超离子相和熔融相的局部结构.

由键序参数结果可对超离子相作如下讨论: (1) F^- 离子扩散方向: 设一 F^- 离子运动至两 F^- 离子中点处, 如运动沿 $\langle 100 \rangle$ 方向则相应的“键”偏角为 26.6° , 如沿 $\langle 110 \rangle$ 则 45° , 如沿 $\langle 111 \rangle$ 则 63.4° . 模拟中 F^--F^- “键” $\sigma=23.2^\circ$, 表明扩散以 $\langle 100 \rangle$ 方向跳跃为主, 与一些 MD 模拟^[2-5] 和中子散射实验一致. (2) 四面体位和八面体位: 按 CaF_2 晶体结构, F^- 离子占据 Ca^{2+} 离子 fcc 晶格中的四面体位, 而八面体位($\langle 111 \rangle$ 方向两 F^- 离子间中点)空着. 如 F^- 占据八面体间隙位, 则 F^--F^- “键” 取向应表现出波动在 63.4° 附近的特征, 但键序参数结果中未观察到, 表明 F^- 离子没有明显占据八面体位, 与 Dixon 和 Gillan^[3] 一致. (3) Ca^{2+} 亚晶格: $\text{Ca}^{2+}-\text{Ca}^{2+}$ “键” 长 3.85\AA , $\sigma=6.6^\circ$ 对应 Ca^{2+} 离子位移 0.44\AA , 远小于 $\text{Ca}^{2+}-\text{Ca}^{2+}$ “键” 长之半, 这表明 Ca^{2+} 稳定地保持其晶态 fcc 晶格. 键序参数计算中考察各中心离子(计算单胞中所有离子均取为中心离子)与其近邻的相对位移, 可能更合理地描述了亚晶格. (4) F^- 亚晶

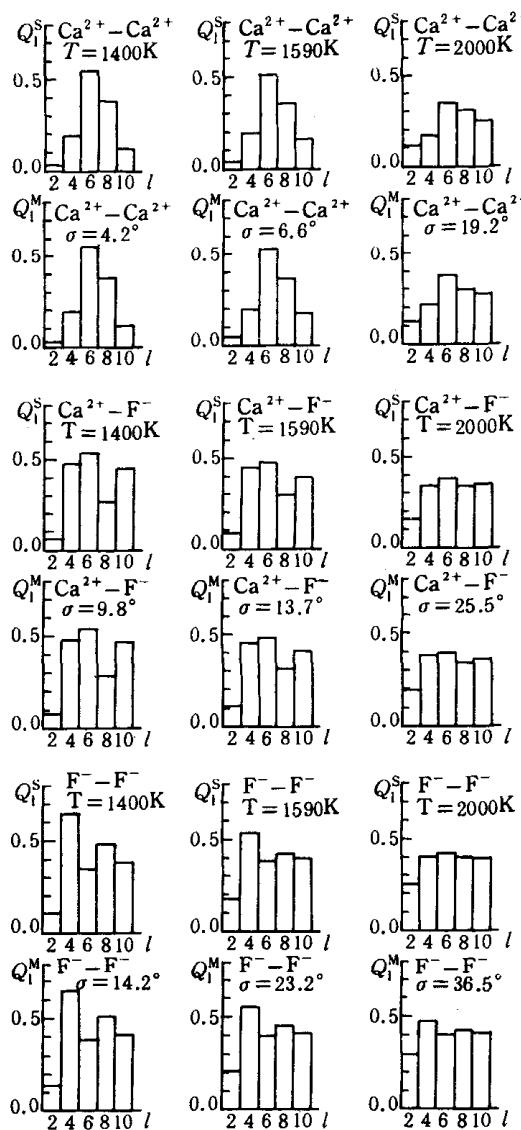


图 3 $\text{Ca}^{2+}-\text{Ca}^{2+}$ “键”、 $\text{Ca}^{2+}-\text{F}^-$ 键、 F^--F^- “键”在晶态 $T=1400\text{K}$ ，超离子态 $T=1590\text{K}$ ，熔融态 $T=2000\text{K}$ 键序参数 Q_l^S (模拟) 和 Q_l^M (模型) 谱

第一峰非常尖锐, 表明阴阳离子已紧密接触; $g_{++}(r)$ 与熔融态很相象, 但第二峰已分裂成两个子峰。急冷非晶态三种 $g(r)$ 特征值也列于表 1。

最能反映非晶 CaF_2 结构特征的是 $g_{++}(r)$. $g_{++}(r)$ 与球形原子无规密堆下的径向分布函数十分相似。将体系考虑为以 Ca^{2+} 离子为中心的等效球的紧密堆积。这种等效球的直径可由 $g_{++}(r)$ 第一峰位置确定, 即 $D=3.67\text{\AA}$. 按无规密堆模型, $g_{++}(r)$ 第二峰两个子峰位置理论值分别为 $\sqrt{3} D=6.36 \text{\AA}$ 和 $2D=7.34\text{\AA}$, 与模拟结果 (6.38\AA , 7.36\AA) 完全相合。等效球的填充因子也可以计算: 计算单胞边长 16.39\AA , 单胞体积 $V_c=4403\text{\AA}^3$; 等效球体积 $\pi D^3/6=25.88\text{\AA}^3$, 计算单胞共含 108 个 Ca^{2+} 离子, 108 个等效球占体积 $V_s=2795\text{\AA}^3$; 填充因子 $\eta=V_s/V_c=0.635$, 与无规密堆模型填充因子 $\eta=0.637$ 完全一致。因此, 以 Ca^{2+} 离子为中心的等效球无规密堆, 可合理

格: F^--F^- “键”长 2.72\AA , 对应 F^- 离子位移 1.08\AA . 这一位移虽已接近, 但仍小于“键”长之半。这表明 CaF_2 超离子相中阴离子仍在某种程度上维持其晶态 sc 亚晶格。图 3 给出 Q_l^S 与 Q_l^M 十分相似, 表明超离子相中 F^- 亚晶格也可很好地用 BND 模型描述。 F^- 亚晶格出现很大的波动, 但并不是完全的无序; F^- 亚晶格存在随机的畸变, 但它的“均值”仍是 sc 点阵, 而不是倾向某种转换的畸变。我们的 BND 模型给出的这一图象, 与 Kaneko-Ueda 模拟给出的轨迹图(文献[5], 图 3b)完全一致。但键序参数给出比轨迹图更为定量的描述。此外, 键序参数分析给出 F^- 亚晶格整体上仍符合 BND 模型, 说明 CaF_2 体系中 F^- 离子在空间上集体波动的特征, 如 Gillan 通过他的模拟^[4]同 Hutchings 等人的实验^[1]作比较后指出的那样。因此键序参数方法是研究亚晶格的一个有力手段, 也可应用于其他超离子导体。

2.2 急冷过程的模拟 ($T=300\text{K}$)

为使体系足够混乱继续升温至 2200K , 然后断续急冷降温至 300K . 图 4 给出 Ca^{2+} 和 F^- 离子的均方位移, 它们分别在其均值 0.20\AA^2 和 0.32\AA^2 附近波动, 表明体系确已凝固为非晶态。

图 5 给出了急冷非晶态在 300K 时的三种径向分布函数, 它们与晶态、超离子态、熔融态均有显著不同。值得注意的是 $g_{+-}(r)$

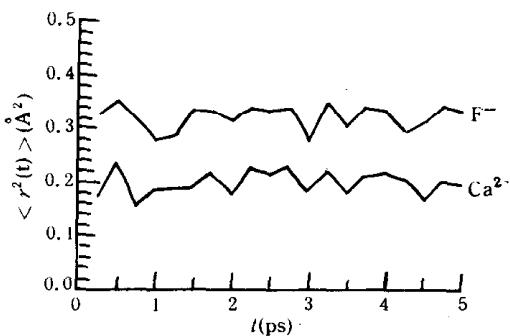


图4 急冷非晶态 $T=300\text{K}$ 下平衡后给定时刻起算的 Ca^{2+} 和 F^- 均方位移随 MD 时间的变化

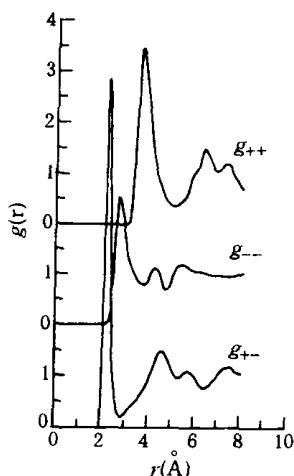


图5 急冷非晶态 $T=300\text{K}$ 下径向分布函数 $g_{++}(\text{Ca}^{2+}-\text{Ca}^{2+})$, $g_{+-}(\text{Ca}^{2+}-\text{F}^-)$ 和 $g_{--}(\text{F}^--\text{F}^-)$

地描述 CaF_2 非晶的结构.

CaF_2 非晶在 $T=300\text{K}$ 下的键序参数也作了计算. F^--F^- “键”取向和 $\text{Ca}^{2+}-\text{F}^-$ 键取向都已很接近无规排列下的键序参数, 表明 Ca^{2+} 周围的 F^- 离子排列和 F^- 离子的自身排列都没有形成某种确定的构形. 但 $\text{Ca}^{2+}-\text{Ca}^{2+}$ “键”取向却不同, 其键序参数分别为 $Q_2=0.0870$, $Q_4=0.1440$, $Q_6=0.4040$, $Q_8=0.2631$, $Q_{10}=0.2310$. $Q_i \sim i$ 谱不同于晶相 Ca^{2+} 亚晶格, 却很接近 Nelson 研究液氩得到的 $Q_i \sim i$ 谱(文献[8], 图4), 表明 Ca^{2+} 等效球排列出现正二十面体局部结构. 这是无规密堆模型键取向的特征, 与 $g_{++}(r)$ 给出的结果一致.

Ca^{2+} 与其近邻的 F^- 离子没有形成某种确定的构形, 表明 Ca^{2+} 外围的一层 F^- 离子不能起到把 Ca^{2+} 离子牢固地“粘合”在一起的作用, 故体系不够稳定, CaF_2 玻璃在实验室难以获得. 然而实际上氟化物玻璃多以网状组织(无规网络模型)存在, 需有能构成网络的离子.

致谢 作者衷心感谢日本东京工业大学冈田熏教授的有益讨论和建议.

参 考 文 献

- [1] Hutchings, M. T., Clausen, K., Dickens, M. H. et al., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1984, 17(22): 3903—3940.
- [2] Rahman, A., *J. Chem. Phys.*, 1976, 65(11): 4845—4848; Jacucci, G., Rahman, A., *J. Chem. Phys.*, 1978, 69(9): 4117—4125.
- [3] Dixon, M., Gillan, M. J., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1978, 11(5): L165—168.
- [4] Gillan, M. J., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1986, 19(18): 3391—3431; 19(19): 3517—3533.
- [5] Hiwatari, Y., Ueda, A., *J. Phys. Soc. Jap.*, 1980, 49(6): 2129—2135; Kaneko, Y., Ueda, A., *J. Phys. Soc. Jap.*, 1988, 57(9): 3064—3073.
- [6] Poulian, M., *Nature*, 1981, 293(5830): 279—280.
- [7] Cusack, N. E., *The Physics of Structurally Disordered Matter*, IOP Publishing Ltd., 1987, 97—99.
- [8] Nelson, D. R., Toner, J., *Phys. Rev.*, 1981, B24(1): 363—387; Steinhardt, J., Nelson, D. R., *Phys. Rev.*, 1983, B28(2): 784—805.

- [9] Cheng, Z., Lou, X., Ma, J. et al., *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**(7): 4278—4284.
- [10] 程兆年、罗学才、马剑鹏等, *物理化学学报*, 1989, **5**(3): 264—266; 267—269; 1991, **7**(4): 390—393.
- [11] 张 静、程兆年、陈念贻, *金属学报*, 1991, **27**(4): B244—248.
- [12] Pietsch, E. H. E. (ed.), *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Ca [B], Weinheim/Bergstrasse, 1957, 406—408; Janz, G. J., *Molten Salt Handbook*, Academic Press, New York, 1967, 39—40.
- [13] 程兆年、罗学才、马剑鹏等, *中国科学, A辑*, 1991, (4): 440—448.
- [14] Busing, W. R., *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**(7): 3008—3011.
- [15] Cheng, Z., Zhang, J., Jia, Z. et al., *Molec. Simul.*, 1993, **10**(1): 27—39.
- [16] Derrington, C. E., Lindner, A., Okeefee, M., *J. Solid State Chem.*, 1975, **15**(2): 171—174.
- [17] Zarzycki, P. J., *J. Physique Rad.*, 1958, **19**(4): 13—19A.
- [18] Copala, R. V., Bandyopadhyay, U., *Phys. Stat. Sol.*, 1989, **A115**(2): 357—368.